ZUR

SYNTHESE DES LECITHINS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT ZU LEIPZIG

IM JULI 1883

VORGELEGT VON

FRANZ HUNDESHAGEN

AUS APOLDA.

LEIPZIG,

DRUCK VON METZGER & WITTIG.

1883.

MEINEN ELTERN

GEWIDMET.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545804_0034

Bei der hohen physiologischen Bedeutung, welche wir dem Lecithin als einem nie fehlenden Bestandtheil des Zellplasmas zuerkennen müssen, bei dem hervorragenden chemisch-theoretischen Interesse, welches diese complicirt zusammengesetzte Verbindung für sich in Anspruch nimmt, endlich bei der relativ einfachen Beschaffenheit seiner Zersetzungsproducte erscheint der Versuch, ein künstliches Lecithin aus seinen Componenten aufzubauen, wohl gerechtfertigt, umsomehr, als vor der Hand nur durch die Synthese die noch streitige Frage entschieden werden kann, ob das Lecithin eine salzartige oder ob es eine ätherartige Verbindung einer Säure mit einer Alkohol-Base sei.

Diese Aufgabe zu lösen, versuchte ich auf Anregung des Herrn Professor Dr. E. Drechsel.

Meinem hochverehrten Lehrer, der mich bei meinen Versuchen — sie wurden ausgeführt in der chemischen Abtheilung des physiologischen Institutes zu Leipzig — durch vielfach ertheilten werthvollen Rath unterstützte, spreche ich an dieser Stelle meinen besten Dank aus für das mir freundlich bewiesene Interesse.

Darzuthun, wie weit es mir gelungen ist, dem vorgesteckten Ziele, der synthetischen Darstellung des Lecithins, näher zu kommen, und welche Wege zu seiner Erreichung eingeschlagen wurden, ferner einige neue Beobachtungen wiederzugeben und eine Anzahl bisher noch unbekannter Verbindungen zu beschreiben, die ich bei meinen Untersuchungen kennen lernte, ist der Zweck der folgenden Blätter.

Es wurde zunächst speciell die Synthese eines Stearyl-Lecithins ins Auge gefasst, da die Verarbeitung der i. A. durch geringere Löslichkeit und besseres Krystallisations-

vermögen ausgezeichneten Stearinverbindungen der Verwendung von Palmitin- oder Oleïnverbindungen gegenüber besondere Vortheile versprach.

Diaconow[1]) beschreibt das Kalisalz einer Distearylglycerinphosphorsäure, welche er erhielt, wenn er eine Aetherlösung von Lecithin mit verdünnter Schwefelsäure schüttelte, wobei von der Schwefelsäure Neurin der Verbindung entzogen wurde, während dann in der Aetherlösung die abgespaltene zusammengesetzte Phosphorsäure enthalten war, die beim Verdampfen der Lösung als krystallisirender Rückstand hinterblieb und, in Alkohol gelöst, durch alkoholische Kalilauge als neutrales Kalisalz krystallinisch gefällt wurde. Der von Diaconow gefundene Aschengehalt dieses Salzes stimmte genau mit dem von ihm für distearylglycerinphosphorsaures Kali (wohl fälschlich) berechneten von 22,5 % $K_4P_2O_7$, einigermassen mit dem wirklichen von 21,17 % überein.

Diese Distearylglycerinphosphorsäure, für deren saures Neurinsalz Diaconow das Lecithin wegen seines Verhaltens gegen Schwefelsäure glaubte ansehen zu müssen, im Gegensatz zu der Auffassung von Strecker, der es wegen seiner deutlich hervortretenden basischen Eigenschaften für eine ätherartige Verbindung der Distearyl- (resp. Palmityl- oder Oleyl-) glycerinphosphorsäure mit Neurin:

Lecithin

nach Diaconow.

$$C_3H_5\begin{cases}O.\overline{St}\\O.\overline{St}\\O\end{cases}PO\begin{cases}OH\\O.N\begin{cases}(CH_3)_3\\C_2H_4.OH\end{cases}\end{cases}$$

nach Strecker.

$$C_3H_5\begin{cases}O.\overline{St}\\O.\overline{St}\\O\end{cases}PO\begin{cases}OH\\O.C_2H_4\\(CH_3)_3\end{cases}N.OH$$

hielt, konnte nun in beiden Fällen zur Darstellung des Lecithins dienen. Es wurde darum die Synthese dieser Lecithinsäure angestrebt.

[1]) Centralbl. für die medicin. Wissenschaften **1868**, S. 434.

Synthese der Distearylglycerinphosphorsäure.

Wenn wir vor der Hand davon absehen, dass, der Formel des Glycerins entsprechend, zwei isomere Distearylglycerinphosphorsäuren möglich sind, deren Constitution durch die Formeln:

$$\begin{array}{l} CH_2 . O . CO . C_{17} H_{35} \\ | \\ CH \ . O . CO . C_{17} H_{35} \\ | \\ CH_2 . O . PO\langle \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} CH_2 . O . CO . C_{17} H_{35} \\ | \\ CH \ . O . PO\langle \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \\ | \\ CH_2 . O . CO . C_{17} H_{35} \end{array}$$

ausgedrückt werden kann, so scheint sich die Synthese der Distearylglycerinphosphorsäure auf vielen Wegen erreichen zu lassen, die wir in zwei Gruppen zusammenfassen können:

1) Substitution der Wasserstoffatome der alkoholischen Hydroxyle der Glycerinphosphorsäure durch Stearyl oder Addition zweier Moleküle der Fettsäure zu einem neutralen Aether:

$$C_3 H_5 \left\{ \begin{matrix} O \\ O \\ O \end{matrix} \right\} PO + 2\,\overline{St} . OH = \begin{matrix} C_3 H_5 \left\{ \begin{matrix} O . \overline{St} \\ O . \overline{St} \\ O \end{matrix} \right. \\ PO \left\{ \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \right. \end{matrix}$$

2) Paarung der Phosphorsäure mit einem Stearinsäureglycerinäther.

Obgleich die unter 1) angeführten Methoden nur einen geringen Erfolg versprachen, da die Einführung von Fettsäureradicalen in die von Phosphorsäureglycerinäthern allein bekannte so leicht zersetzliche Glycerinphosphorsäure wohl nur mit Hülfe höherer Temperaturgrade oder auf grossen Umwegen, z. B. durch Einwirkung von fettsauren Salzen auf noch unbekannte, erst darzustellende halogenirte Glycerinphosphorsäuren, der beispielsweise anzuführenden Gleichung:

$$\begin{matrix} C_3 H_5 \left\{ \begin{matrix} Br \\ Br \\ O \end{matrix} \right. \\ PO \left\{ \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \right. \end{matrix} + 2\,NaO . \overline{St} = \begin{matrix} C_3 H_5 \left\{ \begin{matrix} O . \overline{St} \\ O . \overline{St} \\ O \end{matrix} \right. \\ PO \left\{ \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \right. \end{matrix} + 2\,NaBr$$

Dibromisopropyloxyd-phosphorsaure — Distearylglycerin-phosphorsäure

entsprechend, zu bewirken ist, so wurden doch in diesem Sinne, besonders zur Gewinnung eines neutralen Phosphorsäureglycerinäthers $PO\left\{\begin{matrix}O\\O\\O\end{matrix}\right\}C_3H_5$, verschiedene Versuche angestellt, die zwar für das eigentliche Ziel fast resultatlos blieben, immerhin aber zur Beobachtung einiger neuer, im Anhang zu beschreibender Verbindungen Gelegenheit gaben.

Mehr Wahrscheinlichkeit hatten die Methoden der zweiten Kategorie für sich, da die relativ sehr beständigen Glycerinäther der Stearinsäure bei der Einwirkung von Phosphorsäuren oder ihrer Derivate voraussichtlich nicht allzu leicht in ihre Componenten zerfallen konnten, umsoweniger, als bei Anwendung so starker chemischer Agentien höhere Temperaturen vermieden werden konnten und mussten.

Der Vermuthung gemäss, dass im Organismus sich Lecithin nur aus neutralen Fetten bilden kann, indem, wohl unter Abspaltung und Verseifung von einem Molekül Fettsäure, zunächst die tertiären Glycerinäther in secundäre und im Entstehungsmomente die letzteren in das höhere Molekül übergehen, wurde mit Tristearin eine Reihe von Versuchen angestellt, in der Erwartung, dass es möglich sei, durch Einwirkung von Phosphorsäure oder neutralen Salzen derselben oder von Phosphoroxychlorid auf Tristearin die gesuchte zusammengesetzte Phosphorsäure, resp. deren Chlorid, zu erhalten im Sinne der Gleichungen:

$$C_3H_5\left\{\begin{matrix}O.\overline{St}\\O.\overline{St}\\O.\overline{St}\end{matrix}\right. + PO\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right. = C_3H_5\left\{\begin{matrix}O.\overline{St}\\O.\overline{St}\end{matrix}\right. PO\left\{\begin{matrix}O\\OH\\OH\end{matrix}\right. + \overline{St}.OH$$

$$C_3H_5\left\{\begin{matrix}O.\overline{St}\\O.\overline{St}\\O.\overline{St}\end{matrix}\right. + PO\left\{\begin{matrix}ONa\\ONa\\ONa\end{matrix}\right. = C_3H_5\left\{\begin{matrix}O.\overline{St}\\O.\overline{St}\end{matrix}\right. PO\left\{\begin{matrix}O\\ONa\\ONa\end{matrix}\right. + \overline{St}.ONa$$

$$C_3H_5\left\{\begin{matrix}O.\overline{St}\\O.\overline{St}\\O.\overline{St}\end{matrix}\right. + POCl_3 = C_3H_5\left\{\begin{matrix}O.\overline{St}\\O.\overline{St}\end{matrix}\right. PO\left\{\begin{matrix}O\\Cl\\Cl\end{matrix}\right. + \overline{St}.Cl$$

Jedoch ohne Erfolg. Durch Einwirkung von wasserfreier dreibasischer Phosphorsäure auf Tristearin bei 100—120° in zugeschmolzenen Röhren bildeten sich neben Glycerinphosphorsäure und Stearinsäure kohlige Producte, durch Erhitzen von Tristearin mit $PO(OH)_3$ in alkoholischer Lösung Stearinsäureäthyläther, Glycerin, Phosphorsäureäther etc.

Auch beim Schmelzen von Tristearin mit wasserfreien neutralen phosphorsauren Alkalien fand, trotzdem sich Seifen gebildet hatten, keine Einwirkung im gewünschten Sinne statt, sodass nach dem Erschöpfen des Productes mit heissem Alkohol weder die Lösung phosphorhaltige, noch der Rückstand stearylhaltige Verbindungen enthielt. Die Einwirkung von Phosphoroxychlorid endlich lieferte neben abgespaltener Stearinsäure eigenthümliche, nicht näher untersuchte, zum Theil chlorhaltige Producte, nicht aber das gewünschte Distearylglycerinphosphorsäurechlorid.

Günstigere Resultate wurden erzielt, als der secundäre Stearinsäureglycerinäther, das Distearin, zur Gewinnung des höheren Säuremoleküles verwendet wurde. Wie zu vermuthen war, bot das noch freie Hydroxyl, welches die alkoholischen Eigenschaften dieses Glycerinäthers bedingt, einen besseren Angriffspunkt für die wasserentziehende und ätherbildende Kraft der Phosphorsäure.

So gelang es zuerst durch Einwirkung von Phosphoroxylchlorid auf Distearin ein Säurechlorid zu gewinnen, das, nach den Zahlen der Analysen zu schliessen, das Chlorid einer Distearylglycerinphosphorsäure ist; ferner durch Erhitzen von Distearin mit Aethyloxydphosphorsäure unter Austreibung von einem Molekül Alkohol eine phosphor- und stearylhaltige Säure zu erhalten, deren später zu beschreibendes Natronsalz annähernd die Zusammensetzung des distearylglycerinphosphorsauren Natrons besass, und endlich durch Einwirkung von Metaphosphorsäure und besser von Phosphorsäureanhydrid auf Distearin eine, vielleicht zwei isomere Distearylglycerinphosphorsäuren zu gewinnen, neben anderen, zum Theil später beschriebenen Verbindungen.

Die Darstellung des Distearins wurde nach zwei Methoden ausgeführt. Die eine ist im Wesentlichen die von

Berthelot angegebene: Stearinsäure wurde mit dem gleichen Volum wasserfreien Glycerins in zugeschmolzenen Röhren etwa 30 Stunden lang auf 190°—200° erhitzt. Das Product, neben wässerigem Glycerin ein Gemisch von etwa 2 Theilen Distearin und 1 Theil Monostearin mit etwas Stearinsäure, wurde zur Reingewinnung des Distearins wie später angegeben behandelt.

Etwas modificirt führte diese Methode zu folgendem Verfahren, das, wie mir scheint, dem ersteren gegenüber deshalb den Vorzug verdient, weil man die Reaction besser in der Hand hat, sie gewissermassen quantitativ verfolgen kann. Sie gründet sich auf die successive zu bewirkende Ersetzung zweier Hydroxylwasserstoffe im Glycerinmolekül und wird dementsprechend in zwei Phasen ausgeführt, welche in den Gleichungen:

$$C_3H_5\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases} + C_{17}H_{35}.COOH = C_3H_5\underbrace{\begin{cases}O.CO.C_{17}H_{35}\\OH\\OH\end{cases}}_{\text{Monostearin}} + H_2O$$

$$C_3H_5\begin{cases}O.CO.C_{17}H_{35}\\OH\\OH\end{cases} + C_{17}H_{35}.COOH = C_3H_5\underbrace{\begin{cases}O.CO.C_{17}H_{35}\\O.CO.C_{17}H_{35}\\OH\end{cases}}_{\text{Distearin}} + H_2O$$

ihren symbolischen Ausdruck finden.

Das Monostearin wurde erhalten durch sehr anhaltendes Erhitzen von Stearinsäure mit einem bedeutenden Ueberschuss von wasserfreiem Glycerin auf 200°—220° in hermetisch verschlossenen Röhren. Es wurde käufliches wasserfreies Glycerin verwendet, das behufs möglichst vollständiger Entwässerung vor dem Gebrauche mehrere Stunden lang auf 150°—180° erhitzt worden war. Auf 1 Theil Stearinsäure wurden ungefähr 2—2 $^1/_2$ Theile Glycerin genommen. Nachdem die Stearinsäure in den Röhren zum Schmelzen gebracht und an den senkrecht gestellten Röhren die Höhe der Flüssigkeitssäulen — des Glycerins und der darüber schwimmenden Stearinsäure — gemessen worden war, wurden die Röhren anhaltend auf 200°—220° erhitzt, wonach eine beträchtliche Zunahme der oberen, von der Stearinsäure gebildeten Flüssigkeitssäule zu beobachten war. Das Erhitzen

wurde nun solange fortgesetzt, bis keine Zunahme mehr stattfand. Als dieser Punkt, nach etwa 40stündigem Erhitzen, erreicht war, hatte sich die obere Flüssigkeitssäule einer jeden Röhre um etwa ein Fünftel verlängert, während sich die Glycerinsäule verkürzt hatte und die Gesammtlänge der beiden Flüssigkeitssäulen eine geringe Abnahme zeigte, wohl in Folge einer Contraction, die bei der Vermischung des überschüssigen Glycerins mit dem bei der Reaction freiwerdenden Wasser stattgefunden hatte, ähnlich wie beim Vermischen von Alkohol mit Wasser. Hatte das aus den erkalteten Röhren genommene, mit Wasser gewaschene und getrocknete feste Product noch nicht das Gewicht der Menge erreicht, welche die angewendete Stearinsäure an Monstearin hätte liefern müssen, so wurde es aufs Neue mit einer frischen Quantität Glycerin noch etwa 12 Stunden lang erhitzt, nach welcher Zeit die Reaction als beendet zu betrachten war.

Das so erhaltene, bei etwa 50° schmelzende rohe Produkt, von dem ein Theil behufs der Reingewinnung und Untersuchung des in Folgendem zu beschreibenden Monostearins umkrystallisirt wurde, diente unmittelbar zur Gewinnung des Distearins.

Aus einer Probe der rohen etwas gebräunten, in warmem Alkohol sehr leicht löslichen Masse, wurde durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol und Aether eine Fettsubstanz gewonnen, welche als ein

Monostearylglycerin

erkannt wurde, das wahrscheinlich identisch ist mit dem von Berthelot erhaltenen, bei 61° schmelzenden Monostearin.

1,3215 Grm. lieferten 1,0556 Grm. Stearinsäure = 79,88 %; berechnet 79,06 %.

In warmem Alkohol und Aether sehr leicht löslich, krystallisirt die Verbindung in feinen dendritisch vereinigten Nadeln, die bei 60°—62° zu einem bei der Abkühlung (bei 56°—58°) undeutlich krystallinisch erstarrenden Oele schmelzen. Sie wird durch wässerige Alkalien nur schwierig, durch alkoholische leicht verseift.

Aus der Mutterlauge von diesem Monostearin wurden durch stärkere Abkühlung reichliche Mengen einer andern, ziemlich stark durch Farbstoff verunreinigten, in undeutlichen rundlichen Blättchen krystallisirenden schon bei 50°—56° schmelzenden Substanz ausgeschieden, die ohne Zweifel der Hauptsache nach ein anderes Monostearin darstellten, jedoch nicht analysirt wurden.

Zur Gewinnung des Distearins wurden aequivalente Mengen vom rohen Monostearin und von Stearinsäure (1 Mol. : 1 Mol.) vermischt in einer tubulirten Retorte mit eingesenktem Thermometer solange auf 150°—180° erhitzt, bis in einen kleinen als Vorlage dienenden graduirten Cylinder nahezu soviel Wasser überdestillirt war, als nach der Berechnung bei der Reaction entbunden werden musste.

Schon bei wenig über 100° beginnt die Reaction; die Flüssigkeit geräth allmählich ins Sieden und die entweichenden Gasblasen condensiren sich in den kälteren Theilen des Gefässes zu Wasser, das, mit etwas regenerirtem Glycerin vermischt in die Vorlage abfliesst. Um die Reaction im Gange zu erhalten, muss man die Temperatur zuletzt noch einige Zeit auf 180—200° erhöhen.

Sobald die berechnete Menge Wasser überdestillirt ist, hört auch die Gasentwicklung auf — zwei Kriterien für die Beendigung der Reaction. Ist die letztere gut verlaufen, so enthält das Produkt 75—80 % Distearin. Eine der berechneten näher kommende Ausbeute ist nicht wohl zu erzielen, da bei zu anhaltendem Erhitzen, besonders bei Anwendung noch höherer Temperaturgrade unter erneutem Wasseraustritt die Bildung von Polyglyceriden zu beginnen scheint.

Das auf die eine oder die andere Weise erhaltene rohe Distearin, das wegen geringer Mengen capillarisch eingeschlossenen Glycerins in Aether noch sehr schwer löslich ist, wurde nun zur Reingewinnung des Distearins mit der 50—60fachen Mengen absoluten Alkohols erhitzt, wobei in der Regel die Hauptmenge des Distearins im geschmolzenen Zustande als braune ölige, schwerere Flüssigkeit zurückblieb, die übrige Masse mit brauner Farbe in Lösung ging; bei

der Abkühlung der Flüssigkeit schied sich das gelöste Distearin als schmutzig-weisse, krümelig-flockige Masse wieder aus, während Monostearin und Stearinsäure zum grössten Theil gelöst blieben. Das Ungelöste und die Ausscheidung wurden durch Filtriren von der Mutterlauge getrennt, mit Alkohol gewaschen, abgepresst, getrocknet, in warmem Petroleumaether gelöst und durch Behandeln der Lösung mit Kalkhydrat von Stearinsäure befreit. Das aus der heiss filtrirten Lösung sich ausscheidende Distearin wurde dann aus Petroleumaether so lange umkrystallisirt, bis der zuerst von etwa 65° an steigende Schmelzpunkt constant bei 76,5° blieb und die Krystallisation die reine charakteristische Form des Distearins zeigte. Der durch die Analyse gefundene Stearinsäuregehalt stimmte alsdann fast genau mit dem für Distearin berechneten überein.

1,0221 Grm. lieferten 0,9302 Grm. Stearinsäure = 91,01 %.

0,9843 Grm. lieferten 0,8946 Grm. Stearinsäure = 90,89 %; berechnet 91,03 %.

Das

Distearylglycerin

krystallisirt in ganz reinem Zustande aus heissem Alkohol, in welchem es schwer löslich ist, in schönen Büscheln wohl ausgebildeter glänzender Nadeln; aus warmem Aether, Petroleumaether, Benzol, Chloroform etc., in welchen Lösungsmitteln es sich viel leichter löst, scheidet es sich, wenn man die Lösung ruhig erkalten lässt, in oft bis über 3 Cm. im Durchmesser wachsenden, zarten sphärischen Aggregaten aus, die im Durchschnitt äusserst feine radiale Strahlen und schimmernde concentrische Ringe erkennen lassen. Ihre Structur wird durch die ausserordentlich regelmässige Anordnung radial gestellter, in concentrischen Schichten sich periodisch verzweigenden, feinster seideglänzender Nädelchen bedingt. Gegen Ende der Krystallisation erscheinen dann noch grössere sternförmig gruppirte Kryställchen und einzelne glänzende, oft korkzieherartig aufgerollte Bändchen. Unter dem Mikroskop betrachtet bestehen jene Bildungen aus meist büschelförmig vereinigten, schmalen linealförmigen Blättchen mit schief abgeschnittenen Enden. Im trockenen Zustande

bildet das so krystallisirte Distearin eine leichte, schneeweisse atlasglänzende, asbestartig faserige Masse, die bei 76,5° schmilzt, bei 71,75° in Nadeln erstarrt.

Wie schon erwähnt, ist das Distearin in Alkohol sehr schwer löslich: es bedarf von dieser Flüssigkeit in der Siedhitze ungefähr 150 Theile zur Lösung und scheidet sich bei der Abkühlung wieder fast vollständig aus. Warmer Aether, Petroleumäther, Benzol, Chloroform und ähnliche Lösungsmittel nehmen grosse Mengen Distearin auf, halten aber nach der Abkühlung einen geringen Theil davon gelöst. Eine Beimischung von Stearinsäure oder von Monostearin oder von beiden erhöht seine Löslichkeit, besonders in Alkohol, bedeutend: sein Schmelzpunct wird durch nur geringe Beimischungen sehr herabgedrückt. Während es aber von diesen beiden Verunreinigungen durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Aether, eventuell Behandeln mit Kalk, sehr leicht zu trennen ist, lässt es sich von beigemischtem Tristearin nicht oder nur äusserst schwierig befreien, da letzteres mit dem Distearin fast gleiche Löslichkeit besitzt und auch ähnlich krystallisirt. So besass ein bei 58° schmelzendes Gemisch von Distearin und Tristearin, dessen Analyse einen Stearinsäuregehalt von 93,04% ergab, das also von beiden Körpern ungefähr gleiche Moleküle enhielt, nach sehr oft wiederholtem Umkrystallisiren noch nahezu denselben Schmelzpunkt und die gleiche Zusammensetzung, während seine Krystallform das eine Mal sich mehr der des Distearins (schmale Blättchen), das andere Mal der des Tristearins (rhombische Täfelchen) näherte, andere Male eine Krystallisation kaum zu erkennen war.

Das Distearin wird durch wässerige Alkalien nur äusserst schwierig angegriffen, von alkoholischen jedoch sehr leicht verseift.

Bei sehr anhaltendem Einleiten von trocknem Ammoniakgas in eine warme, nicht zu concentrirte Aethylätherlösung von Distearin fällt eine Ammoniumverbindung des Distearins, ein

Ammoniumdistearylglycerin

von der muthmaasslichen Zusammensetzung:

$$C_3H_5\begin{cases}O.CO.C_{17}H_{35}\\O.CO.C_{17}H_{35},\\O.NH_4\end{cases}$$

als schwerlöslicher, etwas voluminöser, aus feinen prismatischen Kryställchen bestehender Niederschlag aus, eine ziemlich unbeständige Verbindung, die schon beim Liegen an der Luft langsam Ammoniak ausgiebt, schneller an der Sonnenwärme sich zersetzt und besonders beim Erwärmen auf 100—120° das NH_3 vollständig verliert.

1,0635 Grm. allmählich, dann anhaltend auf 130° erhitzt, gaben 0,0275 Grm. NH_3 aus = 2,59 %; berechnet 2,65 %.

Der Rückstand lieferte 0,9272 Grm. Stearinsäure = 87,19 %; berechnet 87,05 %.

Eine dieser Ammoniumverbindung wahrscheinlich analog zusammengesetzte, jedoch nicht isolirte und analysirte

Natriumverbindung,

deren Constitution vielleicht die Formel

$$C_3H_5\begin{cases}O.CO.C_{17}H_{35}\\O.CO.C_{17}H_{35}\\ONa\end{cases}$$

ausdrückt, entstand durch Digeriren einer warmen Lösung von Distearin in Benzol mit Stücken metallischen Natriums. Die Natriumstücke lösten sich unter Wasserstoffentwicklung auf und bildeten um sich eine zuerst kleine, mehr und mehr wachsende Zone einer steif gallertigen opalisirenden Masse, in welche zuletzt die ganze Flüssigkeit verwandelt wurde. Die so gebildete Natriumverbindung zersetzte sich schon an der Luft durch deren Kohlensäure unter Bildung von Na_2CO_3 und Distearin. Durch andere Säuren wurde die Zerlegung in Natronsalz und Distearin fast momentan bewirkt.

Während aus diesen, den Metall-, speciell den Alkalialkoholaten analogen Verbindungen das Distearin sich unverändert wieder abspalten lässt, verhält es sich in einer andern Art von Verbindungen, den sogenannten gemischten

Aethern, in denen die Stearinsäurereste einem andern Säurereste coordinirt sind, wesentlich anders: Zersetzende Agentien zerlegen den gemischten Aether in seine Componenten: Glycerin und Säuren, oder wenn die neu hinzugetretene Säure eine stärkere Verwandtschaft zum Glycerin hat (wie die Phosphorsäure), bleibt diese mit dem Glycerin zu einer Aethersäure verbunden, während die Fettsäure abgespalten wird.

Als Typus solcher gemischter Aether sei hier ein

Acetyldistearylglycerin

erwähnt, das, mehr zufällig, erhalten wurde durch Erhitzen von Distearin mit Anhydrid-haltigem Eisessig und Metaphosphorsäure auf 120°. Die letztere ist ohne Zweifel überflüssig, und Essigsäureanhydrid wirksamer als ein Gemisch von Eisessig und Anhydrid. Nachdem die warme Lösung von der halb geschmolzenen Metaphosphorsäure abgegossen worden war, das unveränderte Distearin bei der Abkühlung auskrystallisirt und die zuerst in Oeltropfen sich abscheidende Acetylverbindung erstarrt war, wurde die Ausscheidung kalt filtrirt, mit kaltem Alkohol gewaschen und mit lauwarmem Alkohol ausgezogen, wobei nur die Acetylverbindung und ganz geringe Mengen Distearin in Lösung gingen, welch' letztere sich bei der Abkühlung auf gewöhnliche Temperatur abschieden. Das alkoholische Filtrat schied bei stärkerer Abkühlung ziemliche Mengen einer krümelig-flockigen Verbindung aus, die abfiltrirt, mit kaltem Alkohol gewaschen und getrocknet wurde und sich als Acetyldistearin erwies, das wahrscheinlich mit geringen Mengen von Distearin und einer phosphorhaltigen Substanz verunreinigt war.

Behufs der Analyse wurde eine gewogene Menge mit wenig alkoholischer Natronlauge gekocht, die Seifenlösung mit etwas H_2O verdünnt, Alkohol möglichst vollständig verjagt, der Rückstand auf's Neue mit H_2O verdünnt, mit H_2SO_4 angesäuert. Abgeschiedene Stearinsäure abfiltrirt, gewaschen, getrocknet, in Aether gelöst, Lösung auf einem gewogenen Schälchen verdampft, Rückstand gewogen. — Saures Filtrat mit Waschwässern in einem Kölbchen zur Austreibung der Essigsäure destillirt; Destillat in einer Lösung von Soda aufgefangen. Lösung concentrirt, zur Abscheidung der Hauptmenge Soda mit viel Alkohol gefällt, Filtrat mit alkoholischer Waschflüssigkeit zur Trockne verdampft,

gepulverten Rückstand mit absol. Alkohol ausgezogen, Lösungen auf einem Uhrschälchen zur Trockne verdampft, Rückstand von CH_3COONa bei 110° getrocknet, gewogen. Spuren von Phosphor. Glycerin konnte nicht bestimmt werden.

1,0474 Grm. lieferten 0,8996 Grm. Stearinsäure = 87,9 %; berechn. 85,28 %, und 0,1204 Grm. $CH_3 . COONa$ = 11,5 %; berechn. 12,31 %.

Das Acetyldistearin ist in warmem Alkohol und Aether sehr leicht löslich, krystallisirt in undeutlichen Nadeln oder radialfaserigen Körperchen. Schmilzt bei etwa 28°—30° zu einem Oel, das wachsartig erstarrt. Bei niederer Temperatur reagirt es neutral, höchstens ganz schwach sauer, beim Erwärmen mit Wasser jedoch nimmt es deutlich saure Reaction an und lässt einen Geruch nach Essigsäure erkennen. Durch warme wässrige Natronlauge wird es ziemlich schwer, durch alkoholische schon bei mässiger Temperatur leicht verseift. Bei stärkerem Erhitzen für sich bräunt es sich und giebt Essigsäuredämpfe und wahrscheinlich auch Acroleïn aus.

Dass Monostearin vielleicht in höherem Masse befähigt ist, ähnliche Verbindungen zu bilden, wie das Distearin, unterliegt wohl keinem Zweifel.

Obwohl in den Mutterlaugen von dem auf den vorhergehenden Seiten abgehandelten Distearin — wir wollen es der Kürze halber mit dem Vorzeichen „α“ versehen — aller Wahrscheinlichkeit nach ein anderer isomerer, vielleicht mit der von Berthelot als Distearin bezeichneten, bei 58° schmelzenden, in mikroskopischen Blättchen krystallisirenden Substanz identischer secundärer Stearinsäureglycerinäther neben andern leicht löslichen Verbindungen enthalten war, so gelang es doch nicht, einen Körper von constanten Eigenschaften und der Zusammensetzung des Distearins zu isoliren. Möglich, dass das isomere Distearin wegen gleicher Löslichkeit und ähnlicher Krystallisation von den Monostearinen ebenso schwer zu trennen ist, wie das α-Distearin vom Tristearin — jedenfalls standen aber die gewonnenen, meist unvollkommen in dendritisch verzweigten Büscheln von gekrümmten Nadeln oder in rundlichen Blättchen krystallisirenden neutralen Ausscheidungen, deren Schmelztempera-

turen zwischen 45—55° schwankten, in ihrem Stearinsäuregehalt in der Mitte zwischen Mono- und Distearin oder angenähert an Distearin und konnten α-Distearin oder Tristearin nicht wohl enthalten.

So wurde denn auf die Isolirung des isomeren Distearins verzichtet, und beschränkten sich die weiteren Versuche auf die synthetische Verarbeitung des α-Distearins.

Darstellung der α-Distearylglycerinphosphorsäure.

Nachdem der Versuch gelehrt hatte, dass durch Einwirkung von feingestossener Metaphosphorsäure auf Distearin bei etwa 120° sich zwar Distearylglycerinphosphorsäure bildet, die von dieser Verbindung gewonnene Menge aber nur eine sehr geringe ist, wurde beobachtet, dass bei Anwendung von Phosphorsäureanhydrid die gewünschte Einwirkung viel schneller vor sich geht, indem sich nach der Gleichung:

$$2\,C_3H_5\begin{cases}O\,.\,CO\,.\,C_{17}H_{35}\\O\,.\,CO\,.\,C_{17}H_{35}\\OH\end{cases} + P_2O_5$$

$$= C_3H_5\begin{cases}O\,.\,CO\,.\,C_{17}H_{35}\\O\,.\,CO\,.\,C_{17}H_{35}\\O\end{cases} + C_3H_5\begin{cases}O\,.\,CO\,.\,C_{17}H_{35}\\O\quad CO\,.\,C_{17}H_{35}\\O\end{cases}$$
$$PO\begin{cases}OH\\OH\end{cases} \qquad PO\begin{cases}\\\\O\end{cases}$$

neben Distearylglycerinphosphorsäure vermuthlich auch ein Metaphosphorsäure-Distearylglycerinäther bildet, der beim Behandeln mit wasserhaltenden Lösungsmitteln unter Aufnahme von einem Molekül Wasser auch in Distearylglycerinphosphorsäure übergeht.

Die aus dem α-Distearin hervorgehende Säure möge von einer andern isomeren als α-Distearylglycerinphosphorsäure unterschieden werden.

Geschmolzenes α-Distearin (etwa 20 Grm.) wurde mit der ungefähr gleichen Gewichtsmenge Phosphorsäureanhydrid möglichst innig vermengt einige Stunden lang auf 100—110° erhitzt. Die anfangs weissliche Masse von dünnbreiiger Consistenz wurde sehr bald zäh und steif und nahm eine bräunliche Färbung an. Von den verschiedenen Methoden, die

zur Isolirung der im Product enthaltenen Distearylglycerinphosphorsäure angewendet wurden, erwies sich die folgende als die vortheilhafteste und bequemste: Das Product wurde unter kaltem 80—85 proc. Alkohol möglichst vollständig zerdrückt und mit lauwarmem Alkohol einige Zeit digerirt, wobei der Metaphosphorsäureäther sich in die Aethersäure umwandeln konnte und alle überschüssige Phosphorsäure als $PO(OH)_3$ in Lösung ging; der Rückstand enthielt dann neben unverändertem Distearin die Hauptmenge der Distearylglycerinphosphorsäure und konnte durch Filtriren und Auswaschen mit kaltem Alkohol vor der weiteren etwa zersetzenden Einwirkung der überschüssigen Phosphorsäure geschützt werden. Der Rückstand wurde nun wiederholt mit viel heissem Alkohol ausgezogen, die heissen Lösungen wurden abgegossen und mit überschüssigem feingepulvertem Na_2CO_3 unter häufigem Umschütteln solange erhitzt, bis die Anfangs stark saure Reaction der Flüssigkeit in eine alkalische übergegangen war. Kohlensäureentwickelung kündigte die Zersetzung der Soda an; zugleich wurde das zuerst pulverige Natronsalz unter bedeutender Volumenvergrösserung zäh und ballte sich zu klebrigen Klumpen zusammen. Als die Gasentwickelung aufgehört und die Lösung alkalische Reaction angenommen hatte, wurde heiss filtrirt und das auf dem Filter zurückbleibende Salzgemenge mit heissem Alkohol gewaschen. Das letztere enthielt nun neben viel kohlensaurem, etwas phosphorsaurem und (?) glycerinphosphorsaurem Natron fast die ganze Menge der in Lösung gewesenen Distearylglycerinphosphorsäure in Gestalt ihres in Alkohol sehr schwer löslichen Natronsalzes, während alle leichter löslichen Produkte, wie Distearin und Seifen im heissen Alkohol gelöst geblieben waren. Eine kleine Menge des Natronsalzes schied sich noch, durch Distearin und Seife verunreinigt, beim Abkühlen der Lösung aus.

Ein nicht unbeträchtlicher Theil der Distearylglycerinphosphorsäure war beim Digeriren des ursprünglichen Productes mit lauwarmem Alkohol in Lösung gegangen und wurde ebenfalls mittelst Soda abgeschieden.

In den alkoholischen Filtraten war neben Seife, etwas

Stearinsäureäthyläther und einer in schönen Blättchen krystallisirenden bei ca. 60° schmelzenden neutralen Substanz das leicht lösliche Natronsalz einer phosphorhaltigen Säure, vielleicht der isomeren Distearylglycerinphosphorsäure, enthalten; es gelang jedoch nicht, diese Verbindung von der Seife zu trennen.

Die vereinigten, das α-distearylglycerinphosphorsaure Natron enthaltenden Salzgemenge wurden nun getrocknet und mit heissem Petroleumäther oder Benzol so lange ausgezogen, bis sich Nichts mehr löste. Die heiss filtrirten Lösungen schieden bei der Abkühlung das noch nicht ganz reine neutrale Natronsalz als undeutlich krystallinischen fettähnlichen Niederschlag ab. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus denselben Lösungsmitteln konnte es als ziemlich gut krystallisirende Verbindung leicht rein erhalten werden.

Aus dem Natronsalz die Säure frei zu machen gelingt kaum, ohne dass ein Theil derselben sich zersetzt. Am besten verfährt man auf folgende Weise: Man erwärmt das gepulverte Natronsalz mit wenig Eisessig, wobei es sich leicht und vollständig löst, lässt durch Abkühlung die Säure auskrystallisiren, übergiesst den Krystallbrei mit verdünnter Schwefelsäure, schüttelt das Ganze tüchtig durch, lässt die Flocken der Säure sich absetzen, hebt die saure Flüssigkeit ab, decantirt den Rückstand mit Wasser und befreit ihn durch Filtriren und Auswaschen so gut es geht von der sauren Flüssigkeit. Das Filtriren lässt sich in der Regel sehr schlecht ausführen, da die halbgequollene Säure die Poren des Papieres schnell verstopft.

Durch Schütteln des Rückstandes mit Aether wird die Säure gelöst und hinterbleibt beim Verdampfen der Aetherlösung als weisser, wachsähnlicher Rückstand.

Die Distearylglycerinphosphorsäure lässt sich vortheilhaft auch mit Hülfe ihres Ammonsalzes isoliren. Man erwärmt den durch lauwarmen Alkohol von der Phosphorsäure und durch Trocknen vom Alkohol befreiten Rückstand mit viel Petroleumäther oder Benzol, giesst die Lösung ab, lässt durch Abkühlung unverändertes Distearin auskrystallisiren, filtrirt und leitet in das bräunliche saure Filtrat, nachdem

man es mässig erwärmt hat, einen Strom trocknen Ammoniakgases, der alsbald eine mehr oder weniger deutlich krystallinische Fällung bewirkt. Diese vermehrt sich bei der Abkühlung der Lösung noch und stellt nach dem Filtriren und Auswaschen eine gelblich graue, stark alkalisch reagirende Masse dar, die, wenn sie vom Lösungsmittel frei ist, bei Wasserbadtemperatur noch nicht schmilzt. Sie besteht aus distearylglycerinphosphorsaurem Ammon, das durch etwas stearinsaures Ammon und das Ammonsalz einer zwar isolirten, aber nicht näher untersuchten, in prächtigen Nadeln krystallisirenden, bei 84° schmelzenden, phosphorarmen oder phosphorfreien fettähnlichen Säure verunreinigt ist, aus welcher sich keine Stearinsäure abspalten lässt. Von beiden Beimischungen kann das distearylglycerinphosphorsaure Ammon durch heissen Alkohol leicht getrennt werden; es hinterbleibt zum grössten Theil als halbgeschmolzener schwerlöslicher Rückstand und wird durch Umkrystallisiren aus Benzol oder Aether leicht rein erhalten. Bei anhaltendem Erhitzen dieses Ammonsalzes auf 130°—140° hinterbleibt nun die freie Säure, als geschmolzene, wachsartig erstarrende Masse; doch scheint sie auch hier geringe Zersetzung zu erleiden.

Die α-Distearylglycerinphosphorsäure

stellt, aus Lösungen krystallisirt, eine weisse, leichte, fettähnliche Masse dar, welche beim Erwärmen, bei etwa 55° bis 56° butterartig weich wird, bei 62,5° zu einem klaren Syrup schmilzt, der bei etwa 63,5° dünnflüssig ist. Bei 61° fängt die geschmolzene Säure bei der Abkühlung an zu krystallisiren und erstarrt bei niederer Temperatur unter beträchtlicher Contraction zu einer weissen wachsartigen Masse. Sie reagirt auf blauem Lackmuspapier geschmolzen, besonders beim Befeuchten mit Wasser, von dem sie leicht benetzt wird, stark sauer. Eine Probe auf einem Uhrschälchen zu einer dünnen Schicht geschmolzen und nach dem Erstarren mit Wasser befeuchtet, quillt unter bedeutender Vergrösserung der Fläche auf zu einer granulirten, vielfach gefalteten Haut, die keine krystallinische Structur mehr erkennen lässt. Die

Säure ist in warmem Wasser und verdünnter Essigsäure unter vorangehender Quellung etwas löslich, unlöslich in verdünnten Mineralsäuren, leicht löslich in wässerigen, schwer löslich in alkoholischen Alkalien; sehr leicht löst sie sich in warmem Eisessig, Alkohol, Aether, Petroleumäther, Benzol etc., aus welchen Lösungsmitteln sie sich in äusserst feinen Nadeln dergestalt voluminös ausscheidet, dass die Lösungen, selbst bei geringer Concentration bei der Abkühlung zu einem kleisterartigen Magma gestehen können. Sie wird aus wässerigen Alkalisalzlösungen durch verdünnte Säuren in compacten voluminösen, opalisirenden Flocken abgeschieden, die nur schwer und nicht ohne Zersetzung zum Schmelzen zu bringen sind und bei der Abkühlung in der Flüssigkeit untersinken. Sowohl beim Erhitzen mit verdünnten Säuren, wie auch in überschüssiges Alkali oder kohlensaures Alkali enthaltenden Lösungen zersetzt sie sich ziemlich leicht in Glycerinphosphorsäure, resp. Glycerin und Phosphorsäure, und in Stearinsäure, welche, aus der Seifenlösung abgeschieden, im Gegensatz zur Distearylglycerinphosphorsäure, ein geringeres specifisches Gewicht hat, als die wässerige Flüssigkeit. Die alkoholische Lösung der Säure zersetzt leicht die kohlensauren Alkalien und löst die Oxyde einiger Schwermetalle unter Bildung schwerlöslicher neutraler Salze. Auch in Aether gelöst treibt die Säure aus Carbonaten Kohlensäure aus. Die Lösungen der neutralen Alkalisalze reagiren alkalisch, die der sauren neutral. Das Ammonsalz zersetzt sich beim Erhitzen unter Abgabe von Ammoniak und Hinterlassung der freien Säure. Obgleich diese schon bei 150° sich zu zersetzen beginnt, so lässt sie sich doch bei raschem Erhitzen auf höhere Temperaturen in kleinen Mengen zum grossen Theil unzersetzt verflüchtigen, wenigstens hinterbleibt dann nur ein geringer, an Phosphorsäure armer kohliger Rückstand, während das anscheinend homogene, schwach gefärbte, krystallinisch erstarrende Destillat reichliche Mengen Phosphorsäure enthält. Auch bei starkem Erhitzen der Salze geht ein grosser Theil der Phosphorsäure in flüchtiger Verbindung fort, so dass zur quantitativen Bestimmung der Phosphorsäure in diesen Verbindungen die Methode der

Veraschung nicht anwendbar ist, selbst bei Gebrauch eines grossen Ueberschusses von Soda und Salpeter.

Sowohl die Säure, wie ihre Salze verbrennen mit leuchtender, grünlich gesäumter Flamme.

Von der schon früher angewendeten analytischen Methode der quantitativen Bestimmung des Verhältnisses der Zersetzungsprodukte wurde, da sie in unserem Falle über die Constitution der Verbindungen einen viel sicheren Aufschluss ertheilt, als die Elementaranalyse, auch bei den im Folgenden mitgetheilten Analysen der Distearylglycerinphosphorsäure und einiger Salze derselben Gebrauch gemacht.

Die Spaltung der Verbindung wurde entweder, wie in Analyse II, III, IV und V, durch Kochen derselben mit alkoholischer Kalilauge oder, wie in Analyse VI, bequemer durch Zersetzen des Salzes mit heissem Eisessig und anhaltendes Erhitzen der abgeschiedenen Säure mit conc. ClH-Säure bewirkt. Die abgespaltene Stearinsäure wurde wie gewöhnlich bestimmt, die Phosphorsäure, nach geeigneter Zerstörung der Glycerinphosphorsäure, als phosphormolybdänsaures Ammon gefällt, der Niederschlag wiederholt decantirt, in NH_3 gelöst und auf's Neue mit $NO_2 . OH$ ausgefällt, dann filtrirt, mit verdünnter $NO_2 . OH$ auf dem Filter ausgewaschen, bei 110° getrocknet, in NH_3 gelöst und die Lösung unter häufigem Zusatz von NH_3-Wasser auf gewogenem Uhrschälchen zur Trockne verdampft. Der aus molybdänsaurem und phosphorsaurem Ammon bestehende Rückstand wurde, nach anhaltendem Trocknen im Exsiccator, gewogen. Er enthält 1,532 % P.[1])

I. Ammonsalz.

0,3345 Grm. mehrere Stunden lang auf 140°—150° erhitzt, gaben 0,0161 Grm. NH_3 = 4,81 %; berechnet 4,88 %; und hinterliessen 0,3184 Grm. freie Säure, die in (II) analysirt wurde.

II. Freie Säure.

0,3172 Grm. lieferten 0,2575 Grm. Stearinsäure = 81,18 %; berechnet 80,68 %; und 0,8401 Grm. molybdänsaures und phosphorsaures Ammon = 0,01287 Grm. P = 4,06 %; berechnet 4,20 %.

III. Ammonsalz.

0,4180 Grm. lieferten 0,3215 Grm. Stearinsäure = 76,91 %; berechnet 76,88 %.

P-Bestimmuug missglückt.

[1]) Diese von O. Hehner, Zeitschr. für analyt. Chem. **20**, 292, angegebene Methode, welche mittelst der Magnesiamethode controlirt wurde und mit dieser in allen Fällen gut übereinstimmende Resultate lieferte, eignet sich besonders für die Bestimmung sehr kleiner Mengen von Phosphorsäure.

IV. Natronsalz.

0,0933 Grm. lieferten 0,0705 Grm. Stearinsäure = 75,56 % und 0,2400 molybdänsaures und phosphorsaures Ammon = 0,003741 Grm. P = 4,01 %.

V. 0,1322 Grm. lieferten 0,1019 Grm. Stearinsäure = 77,08 % und 0,3706 Grm. P-Ammonsalz = 0,005676 Grm. P = 4,28 %.

VI. 0,2695 Grm. lieferten 0,2031 Grm. Stearinsäure = 75,37 %, 0,0291 Grm. $Na_4P_2O_7$ = 18,01 % und 0,7416 Grm. P-Ammonsalz = 0,01136 Grm. P = 4,22 %.

	Berechnet.	Gefunden.		
		IV.	V.	VI.
Stearinsäure	76,07	75,56	77,08	75,37
$Na_4P_2O_7$	17,78	—	—	18,01
P	4,15	4,01	4,28	4,22

Es möge an dieser Stelle gleich ein von der α-Distearylglycerinphosphorsäure sich ableitendes

α-Distearylglycerinphosphorsäurechlorid

beschrieben werden, das am besten erhalten wurde durch mehrstündiges Erhitzen von α-Distearin (4 Theile) mit Phosphoroxychlorid (1 Theil). Das Distearin bildete mit $POCl_3$ beim Erwärmen zunächst eine farblose Lösung, bei stärkerem Erwärmen begann eine lebhafte Salzsäureentwickelung, und die Flüssigkeit bräunte sich immer mehr, bis sie ganz braun und undurchsichtig wurde. Als die Reaction beendet schien, wurde das Product durch einen anhaltend durch die bei 24°—30° noch flüssige Masse geleiteten trocknen Luftstrom möglichst vollständig von ClH und $POCl_3$ befreit und mit wenig warmem Aethyläther übergossen, der es bis auf einen dunklen Rückstand von Phosphorsäure und Glycerinphosphorsäure auflöste. Die schwarze undurchsichtige Lösung, welche ebenso schwarz filtrirte und durch Thierkohle nicht im Mindesten zu entfärben war, gab, mit dem etwa doppelten Volum absoluten Alkohols versetzt, eine starke, feinkörnige, dunkelbraune Fällung, von welcher die nur noch ganz schwach gefärbte Lösung durch Filtriren leicht zu trennen war. Das saure ätheralkoholische Filtrat wurde nun auf einer flachen Uhrschale im Vacuum über Schwefelsäure und Aetzkali eindunsten gelassen und

hinterliess einen geringen Rückstand in Gestalt sehr leicht schmelzender weisslicher Krusten und Warzen, die von einem stark sauren, farblosen Syrup durchtränkt waren und unter dem Mikroskop schöne dreieckige Krystallblättchen erkennen liessen. Der fettartige Bestandtheil löste sich sehr leicht in wenig Aether, während der syrupöse Theil (Phosphorsäure etc.) ungelöst zurückblieb. Die nur schwach saure Aetherlösung, auf einem Uhrschälchen unter einer Glocke mit Paraffinspänen und Schwefelsäure verdampft, hinterliess einen weissen schön krystallisirten Rückstand, eine Verbindung, welche, wie die qualitative Untersuchung zeigte, neben Stearinsäure viel Phosphorsäure und Chlor enthielt.

Im günstigsten Falle wurden aus 10 Grm. α-Distearin 0,93 Grm. der Verbindung erhalten.

Die Resultate der Analysen, von denen zwei in der Weise ausgeführt wurden, dass, nach vorsichtigem Veraschen der Substanz mit Soda und Salpeter in der Schmelze Phosphor und Chlor bestimmt wurden, während bei der dritten nach dem Verseifen der Verbindung mit alkoholischer Natronlauge neben Phosphor und Chlor auch die Stearinsäure bestimmt werden konnte — sprechen mit grosser Wahrscheinlichkeit für die Annahme, dass die Verbindung das Chlorid der α-Distearylglycerinphosphorsäure ist.

I. 0,3483 Grm. lieferten 0,1010 Grm. Ag = 0,0332 Grm. Cl = 9,53 % und 0,0505 Grm. $Mg_2P_2O_7$ = 0,01414 Grm. P = 4,09 %.

II. 0,2212 Grm. lieferten 0,0634 Grm. Ag = 0,02084 Grm. Cl = 9,42 % und 0,0334 Grm. $Mg_2P_2O_7$ = 0,009328 Grm. P = 4,22 %.

III. 0,2183 Grm. lieferten 0,1661 Grm. Stearinsäure = 76,09 %, 0,0323 Grm. $Mg_2P_2O_7$ = 0,0090207 Grm. P = 4,13 % und 0,0855 Grm. AgCl = 0,02114 Grm. Cl = 9,64 %.

Für Distearylglycerinphosphorsäurechlorid wurden

	Berechnet	Gefunden.		
		I.	II.	III.
Stearinsäure	76,65	—	—	76,09
P	4,18	4,09	4,22	4,13
Cl	9,58	9,53	9,42	9,69

Die Eigenschaften des Chlorids sind folgende:

Es ist in Alkohol, Aether, Benzol etc. sehr leicht löslich und krystallisirt beim Verdunsten des Lösungsmittels

in schönen keilförmigen dreieckigen Blättchen, die bei ungefähr 24° zu einem farblosen, bei der Abkühlung krystallinisch erstarrenden Syrup schmelzen. Es ist etwas hygroskopisch und äusserst leicht zersetzlich. Mit Wasser befeuchtet ertheilt es demselben stark saure Reaction, indem es sich mit demselben schon bei gewöhnlicher Temperatur, sehr schnell beim Erwärmen, in Stearinsäure, Glycerinphosphorsäure und Salzsäure zersetzt. Eine ähnliche Zerlegung erfährt es auch für sich auf 100° erhitzt. Die erst homogene klare Flüssigkeit wird beim Erhitzen unter Bräunung trübe und emulsionsähnlich und scheidet sich in zwei Schichten, von denen die eine krystallinisch erstarrt (Stearinsäure), die andere syrupöse um die erstarrten Tropfen einen Hof bildet; Salzsäure geht fast vollständig fort. Auch beim Erwärmen mit Alkohol wird das Chlorid zersetzt; daher wohl die geringe Ausbeute. Wegen der besonderen Spaltungsweise ist aus dem Chlorid eine Distearylglycerinphosphorsäure nicht zu erhalten; an seiner leichten Zersetzlichkeit scheiterten auch alle weiteren synthetischen Versuche.

Von den

Salzen der α-Distearylglycerinphosphorsäure

wurden folgende dargestellt.

Am besten untersucht ist das

neutrale Natronsalz.

Es scheidet sich aus warmem Aether, Petroleumäther, Benzol, in welchen Flüssigkeiten es sich ziemlich leicht löst, in weissen Flocken aus, welche aus mikroskopischen prismatischen Kryställchen bestehen. Mit Alkohol erhitzt schmilzt es zu einem zähen Syrup, von dem sich nur sehr geringe Mengen lösen. In warmem Wasser ist es ziemlich leicht, in kaltem nur sehr wenig löslich. Die Lösungen, aus denen es sich in Flocken abscheidet, reagiren deutlich alkalisch und schäumen ähnlich einer Seifenlösung. Auf etwa 180° bis 200° erhitzt schmilzt es zu einem klaren Syrup, der zu einer durchscheinenden, bisweilen auch durchsichtigen, undeutlich krystallinischen, spröde porcellan- oder glasartigen Masse erstarrt. Diese quillt mit Wasser befeuchtet nach

längerem Stehen auf, besonders bei gelindem Erwärmen, und verwandelt sich allmählich in ein Conglomerat von kugeligen Körperchen: eine Erscheinung, welche nicht wenig an die als „myeline“ bezeichneten Quellungsformen des Lecithins erinnert.

Etwas leichter löslich und von neutraler Reaction, dem neutralen aber sehr ähnlich ist das saure Salz, das aus überschüssige Säure enthaltenden Lösungen sich ausscheidet, sich auch bildet, wenn man das neutrale Salz in heissem Alkohol löst, dem man einen Ueberschuss von Eisessig zugesetzt hat. Es zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser in neutrales Salz und freie Säure.

Das Kalisalz,

durch Fällen einer alkoholischen Lösung der Säure mit alkoholischer Kalilauge erhalten, krystallisirt etwas besser, als das Natronsalz, in mikroskopischen Nadeln oder Blättchen und scheint in Alkohol etwas leichter löslich, sonst dem Natronsalz sehr ähnlich.

Das Ammonsalz

krystallisirt ebenfalls in Nadeln oder Blättchen und erleidet bei längerem Erhitzen in Lösung eine Dissociation, indem Ammoniak sich verflüchtigt und die Lösung mehr und mehr saure Reaction annimmt. Beim Erhitzen auf 130°—150° schmilzt es zunächst und giebt unter Schäumen allmählich sein NH_3 vollständig aus, wobei die freie Säure hinterbleibt. Es ist in Aether und Benzol ziemlich leicht, in Alkohol schwerer löslich.

Das Kalksalz

wird durch Clorcalcium aus wässeriger Lösung des Natronsalzes als voluminöser amorpher, aus alkoholischer Lösung als undeutlich krystallinischer Niederschlag gefällt, der in Wasser, Alkohol und Aether ganz unlöslich zu sein scheint.

Das Eisenoxydsalz

fällt als rothbrauner amorpher,

das Eisenoxydulsalz

als weisslicher flockiger Niederschlag beim Vermischen der wässerigen Natron- oder Kalisalzlösungen mit Eisen-Salzlösungen aus.

Das Kupfersalz

fällt aus wässerigen Lösungen als in Wasser unlöslicher hellblauer flockiger, aus alkoholischer Lösung als grünlichblauer undeutlich krystallinischer, in Alkohol sehr schwer löslicher Niederschlag aus und zersetzt sich beim Kochen mit Wasser nicht.

Das Bleisalz

wird beim Vermischen einer wässerigen Lösung des Natronsalzes mit einer Lösung von essigsaurem Blei als schwerer weisser flockiger, unlöslicher Niederschlag gefällt, der sich beim Kochen nicht zersetzt.

Das Silbersalz

bildet sich beim Kochen einer alkoholischen Lösung der Säure mit Ag_2O und scheidet sich als schwerlösliche Verbindung in feinen weissen Flocken aus, die aus mikroskopischen Nadeln bestehen. Aus wässeriger Alkalisalzlösung mit $NO_2.OAg$ gefällt, erhält man es als gelblichweissen flockigen Niederschlag, der sich beim Kochen unter Abscheidung von schwarzem Ag_2O zersetzt.

Das Quecksilberoxydulsalz

ist dem Silbersalz sehr ähnlich, zersetzt sich auch beim Kochen, unter Abscheidung von schwarzem Hg_2O.

Die Darstellung der Neurinsalze wurde nicht versäumt. Das

neutrale Neurinsalz

bildete sich beim Erwärmen von Distearylglycerinphosphorsäure mit einem kleinen Ueberschuss von kohlensaurem Neurin in alkoholischer Lösung und hinterblieb beim Eindampfen derselben als etwas hygroskopischer, mit Wasser quellender, stark alkalisch reagirender, undeutlich krystallisirender Rückstand. Dieser löste sich leicht in Aether (bis auf eine geringe Menge kohlensauren Neurins), sowie in Alkohol und in Wasser. Aus letzterem schied sich das neutrale Neurinsalz im gequollenen Zustande aus, die alkoholische und die Aetherlösung gestanden zu einem Brei von voluminösen Flocken, die unter dem Mikroskop feine Nadeln erkennen liessen.

Als dem Lecithin isomere Verbindung beansprucht das

saure distearylglycerinphosphorsaure Neurin

von der Zusammensetzung

$$C_3H_5\begin{cases}O.CO.C_{17}H_{35}\\O.CO.C_{17}H_{35}\\O\end{cases}PO\begin{cases}OH\\O.N\begin{cases}(CH_3)_3\\C_2H_4.OH\end{cases}\end{cases}$$

ein besonderes Interesse.

Es wurde erhalten durch Digestion von α-Distearylglycerinphosphorsäure mit einer alkoholischen Lösung von kohlensaurem Neurin, welche soviel Neurin enthielt, dass sich mit der angewendeten Säuremenge gerade das saure Salz bilden musste. Nachdem sich unter lebhafter CO_2-Entwickelung alle Säure gelöst hatte, wurde die Lösung auf einer Uhrschale eingedampft, wobei das saure Neurinsalz als homogener, schwach alkalisch reagirender, dicklicher, bei der Abkühlung undurchsichtig werdender und zu einer zäh wachsartigen Masse erstarrender Rückstand hinterblieb, welcher in warmem Alkohol leicht löslich war und mit Wasser unter theilweiser Lösung, besonders beim Erwärmen, kleisterartig-schleimig quoll. Die gequollene Masse zeigte unter dem Mikroskop nur rundliche Körperchen, die mit den „Myelinformen“ des quellenden Lecithins kaum eine Aehnlichkeit hatten. — Die alkoholische Lösung des Salzes gab, mit alkoholischem $PtCl_4.2ClH$ versetzt, eine starke dotterfarbene flockige Fällung, die, wie sich bei näherer Untersuchung herausstellte, nichts Anderes war, als in Aether und Alkohol unlösliches, in Wasser leicht lösliches salzsaures Neurin-Platinchlorid, verunreinigt durch mit niedergerissene Mengen von Distearylglycerinphosphorsäure.

Das saure distearylglycerinphosphorsaure Neurin hatte also unter dem Einflusse der im Platinchlorid enthaltenen Salzsäure eine Zersetzung erlitten, welche durch die Gleichung:

$$2\ C_3H_5\begin{cases}O\,.\,CO\,.\,C_{17}H_{35}\\O\,.\,CO\,.\,C_{17}H_{35}\\O\end{cases}\quad PO\begin{cases}OH\\O\,.\,N\begin{cases}(CH_3)_3\\C_2H_4\,.\,OH\end{cases}\end{cases} + PtCl_4\,.\,2ClH$$

$$= 2\ C_3H_5\begin{cases}O\,.\,CO\,.\,C_{17}H_{35}\\O\,.\,CO\,.\,C_{17}H_{35}\\O\end{cases}\quad PO\begin{cases}OH\\OH\end{cases} + \left[\begin{matrix}(CH_3)_3\\C_2H_4\,.\,OH\end{matrix}\right\}N\,.\,Cl\Big]_2\ PtCl_4$$

ausgedrückt wird.

Da Lecithin unter den gleichen Bedingungen eine in Alkohol unlösliche, in Aether und Chloroform leicht lösliche Platinchloridverbindung liefert, welche auf 2 Moleküle salzsaures Lecithin 1 Molekül Platinchlorid enthält, so kann die beschriebene Verbindung mit Lecithin nicht identisch, sondern nur isomer sein, und so ist durch ihre Darstellung wenigstens der negative Beweis dafür geliefert, dass das Lecithin nicht eine salzartige Verbindung der Distearylglycerinphosphorsäure mit Neurin ist. Vielmehr gewinnt hiermit die Annahme Strecker's an Wahrscheinlichkeit, dass im Lecithin das Neurin durch den Sauerstoff des Hydroxyls der Oxäthylgruppe mit dem Phosphorsäurerest der Distearylglycerinphosphorsäure copulirt ist.[1])

Mannichfaltige Versuche wurden angestellt, das Neurin, resp. seine Componenten oder auch die Vinylbase, in diese ätherartige Verbindung mit der Distearylglycerinphosphorsäure zu zwingen — sie blieben aber alle erfolglos. Sie scheiterten zumeist an der leichten Zersetzlichkeit der Säure oder an dem Umstande, dass sich — merkwürdiger Weise — Salze der Distearylglycerinphosphorsäure, ja selbst das Silbersalz, mit Halogenverbindungen des Neurins nicht umsetzten.

[1]) Bei anhaltendem Erhitzen des dem Lecithin isomeren Salzes fand keine moleculare Umlagerung statt, wohl aber, unter Auftreten des Geruchs nach Trimethylamin, eine theilweise Zersetzung.

Einige Beobachtungen über das krystallographische Verhalten verschiedener Neurinverbindungen mögen an dieser Stelle noch Erwähnung finden.

Das sehr hygroskopische salzsaure Neurin, wie auch die kohlensaure und die freie Base sind dimorph. Zwar krystallisiren sie in der Regel in schönen langen Nadeln, sie wurden aber auch unter gewissen Umständen in dünnen rhombischen Blättern erhalten, an deren Stelle nach einiger Zeit Büschel sehr zerfliesslicher Nadeln traten.

Das nicht zerfliessende Jodid des salzsauren Neurins

$$\left.\begin{matrix} J.C_2H_4 \\ (CH_3)_3 \end{matrix}\right\} N.Cl,$$

das sich bei der Einwirkung starker, bei gewöhnlicher Temperatur aber nicht rauchender JH-Säure bildete, krystallisirte aus Wasser und Alkohol, in welchen beiden Flüssigkeiten es besonders in der Wärme leicht löslich ist, aus heisser Lösung in Prismen, aus kalter Lösung beim Verdunsten in rhombischen Blättern.

Das in Wasser und Alkohol schwerlösliche Jodid des JH-sauren Neurins

$$\left.\begin{matrix} J.C_2H_4 \\ (CH_3)_3 \end{matrix}\right\} N.J,$$

das sich bei der obigen Einwirkung nur in geringer Menge bildete, wurde nur in dünnen, perlmutterglänzenden Blättern erhalten.

Einen interessanten Trimorphismus zeigte das salzsaure Neurin-Platinchlorid.

1) In prächtigen orangefarbenen Prismen krystallisirt die Verbindung bei der Abkühlung der warm gesättigten Lösung,

2) in rothbraunen rhombischen Tafeln aus einer gesättigten Lösung von gewöhnlicher Temperatur beim Eindunsten derselben,

3) in schönen regulär-oktaëdrischen Krystallen scheidet sie sich aus einer warm gesättigten, etwa 15% Alkohol enthaltenden Lösung bei der Abkühlung und beim Verdunsten der Mutterlauge. — Alle 3 Formen krystallisiren ohne Wasser.

Sowohl die Prismen, wie die Oktaëder verwandeln sich, wenn sie nicht vollkommen von der Mutterlauge befreit wurden, sehr leicht in rhombische Tafeln.

Sehr schön lässt sich die Umwandlung der Prismen mit Hülfe des Mikroskopes verfolgen:

Ein Tropfen der warm gesättigten Lösung, auf einem Uhrschälchen zur Krystallisation gebracht, zeigt zunächst die prächtigsten, vom Rande des Tropfens nach der Mitte zu anschiessenden Nadeln. Sobald diese am einen Ende zu wachsen aufgehört haben, beginnen sie am andern entweder von selbst oder bei der Berührung mit einem spitzen Gegenstande, plötzlich sich umzuwandeln, wobei der molekulare Zerfall wie eine Welle vom einen Ende der Krystallmasse zum andern sich fortpflanzt. Bei der beginnenden Umwandlung beobachtet man am einen Ende einer Krystallnadel eine Auflösung und fast zugleich schon die Ausscheidung der neuen Krystallform. Die zwischen dem sich auflösenden Krystallende und dem sich neu bildenden Krystall entstandene Lücke scheint nun mit grösserer oder geringerer Geschwindigkeit zum andern Ende fortzurücken, und in dem Masse, als sich vor derselben das Prisma auflöst, scheiden sich hinter derselben schön ausgebildete, meist compacte rhombische Tafeln aus, die, in der Richtung der Makrodiagonale aneinander gereiht, im Allgemeinen noch die Lage des früheren Prismas innehaben. Grössere Prismen behalten im Ganzen ihre Gestalt bei, zeigen aber, anstatt der erst spiegelglatten, nach der Umwandlung facettirte, aus rhombischen Felderchen zusammengesetzte Flächen.

Bei stärkeren Nadeln läuft die Umwandlungswelle langsam, bei schwächeren viel schneller ab; bei sehr feinen Nadeln erfolgt der Zerfall der Krystallmasse wie mit einem Schlage. Bei einer ungenügenden Menge des Lösungsmittels findet die Umwandlung nur mangelhaft statt; die Nadeln werden plötzlich von parallelen, zur Hauptaxe schief gerichteten Furchen und Spalten durchsetzt.

Es lässt sich hier ohne Zwang die Beschreibung der Platinchloriddoppelsalze zweier anderer Stickstoffbasen an-

fügen, die bei der Darstellung des Neurins[1]) in geringen Mengen als Nebenproducte gewonnen wurden.

Die eine Verbindung bildete in Wasser sehr leicht lösliche, in Alkohol unlösliche, zerfliessliche Oktaëder mit abgerundeten Kanten und trichterförmig vertieften Flächen. Die Krystalle waren sehr durchsichtig und glänzend, von hell gelbbrauner Färbung und bildeten, in der Richtung der Axen mit einander verwachsen, sehr regelmässig rechtwinklig verzweigte Reihen, bisweilen aber auch regelmässige hexagonale Figuren, die wohl durch Aneinanderlagerung der Kryställchen in der Richtung der trigonalen Zwischenaxen des Oktaëders entstanden sind. Wegen der ziemlich starken Hygroskopicität und der schon bei etwa 100° erfolgenden theilweisen Zersetzung der Verbindung konnte ihr Platingehalt nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Der relativ hohe Pt-Gehalt (gefunden 34—35% Pt), sowie das Auftreten eines bitter alkoholischen und zugleich ammoniakalischen Geruches beim Erhitzen spricht jedoch für die Annahme, dass in diesem oktaëdrischen Doppelsalze die Platinverbindung irgend eines Amines vorliegt.

Ein anderes Platindoppelsalz, viel schwerer löslich, als die Neurinverbindung, dem Neurinplatinsalmiak sonst aber ähnlich, krystallisirte in linsenförmigen, meist in der Sechszahl radial um eine gemeinsame Axe gestellten, unter Winkeln von 60° zwillingsartig verwachsenen, dunkelrothbraunen Blättern, und kann wohl als der Platinsalmiak einer dem Neurin homologen (und zwar höheren homologen) Base betrachtet werden; es hinterliess nämlich bei der Veraschung 31,3% Platin, also beträchtlich weniger als das ClH-Neurinplatinchlorid, das 31,98% Pt enthält.

Das Auftreten einer solchen Base unter den Zersetzungsproducten des Lecithins würde es sehr wahrscheinlich machen,

---

[1]) Das Neurin wurde nicht synthetisch, sondern, im Wesentlichen, nach der Vorschrift von Diaconow (Jahresber. d. Chem. 1867, 776) aus Hühner-Eidotter dargestellt. Ich gewann aus 3 Kilo Dottermasse bei möglichst vollkommener Erschöpfung des Materials 48—52 Grm. ClH-Neurinplatinchlorid, woraus sich für die Dottermasse ein Lecithingehalt von 4,2—4,4% berechnet.

dass sich im Organismus auch Lecithine bilden, die an Stelle des Neurins höhere Homologe desselben enthalten.

Anhang.

Es sei mir gestattet, in den folgenden Blättern noch eine Anzahl Verbindungen zu beschreiben, welche, zum Theil zur Distearylglycerinphosphorsäure in einer gewissen Beziehung stehend, nicht ganz ohne theoretisches Interesse sind.

Zunächst sei zweier phosphor- und stearylhaltiger Säuren Erwähnung gethan, von denen die eine als solche, die andere in Gestalt ihres Natronsalzes erhalten und untersucht wurde und die, trotz vermuthlich ähnlicher chemischer Zusammensetzung, in ihrem physikalischen und chemischen Verhalten merkwürdige Gegensätze erkennen lassen.

1) Eine phosphor- und stearylhaltige, wie ihr Natronsalz in Wasser leicht lösliche Säure, bildete sich durch Einwirkung von Metaphosphorsäure auf nicht ganz reines Distearin. Distearin wurde mit etwa der halben Gewichtsmenge feingestossener PO_2OH anhaltend im verschlossenen Kölbchen auf 120°—150° erhitzt und das Ganze öfters umgeschüttelt. Nach etwa 8 Stunden konnte die geschmolzene, gebräunte Masse, vollkommen frei von PO_2OH-Theilchen, von dem zusammengebackenen festen Rückstande abgegossen werden. Sie reagirte stark sauer, enthielt viel Phosphor und stellte im geschmolzenen Zustande, unter dem Mikroskop betrachtet, eine homogene klare, bräunliche Flüssigkeit dar, die zu einer spröden, undeutlich krystallinischen Masse erstarrte. In wenig warmen Petroleumäther gelöst, schied sie eine ziemliche Menge unveränderten Distearins bei der Abkühlung wieder aus. Das saure, bräunliche, grün fluorescirende Filtrat wurde noch mit Aether verdünnt und dann so lange tropfenweise und unter Umschütteln mit alkoholischer Natronlauge versetzt, bis die saure Reaction in eine deutlich alkalische übergegangen war. Eine Fällung entstand nicht, die nur wenig getrübte Flüssigkeit veränderte sich auch nicht bei 12stündigem Stehen. Erst auf Zusatz von viel absolutem Alkohol bildete sich ein starker voluminöser Niederschlag,

der sich mehr und mehr zusammenballte und zu Boden setzte. Die Flüssigkeit wurde abgegossen, der Niederschlag mit Alkohol gewaschen und der Spülalkohol mit der Lösung vereinigt, wobei abermals eine Fällung entstand. Diese wurde, nachdem sie sich abgesetzt hatte mit Alkohol gespült und mit der ersteren vereinigt.

Eine Probe der leicht harzig werdenden, gebräunten Masse, welche viel Stearinsäure und Phosphorsäure enthielt, löste sich leicht in kaltem Wasser zu einer klaren, stark alkalischen Flüssigkeit, in welcher durch Ansäuren in der Kälte keine Ausscheidung bewirkt wurde, die aber beim Kochen fast momentan Stearinsäure abschied. Sie enthielt also eine in Wasser und verdünnten Säuren leicht lösliche, Stearinsäure und wahrscheinlich auch Phosphorsäure enthaltende, sich beim Kochen unter Abspaltung von Stearinsäure zersetzende Säure. Um diese zu isoliren, wurde der ganze oben erwähnte Niederschlag in Wasser gelöst, die Lösung mit verdünnter H_2SO_4 schwach angesäuert und mit Aether geschüttelt. Nachdem sich die Flüssigkeiten geschieden hatten, wurde die gelbliche Aetherlösung abgehoben und auf einer Uhrschale verdampft. Es hinterblieb ein stark saurer, homogener bräunlicher Syrup, der nach einiger Zeit in Nadeln krystallinisch erstarrte, viel Phosphor und Stearyl enthielt und gegen Wasser ein ganz eigenthümliches Verhalten zeigte:

Wurde die etwas hygroskopische krystallinische Masse mit Wasser befeuchtet, so verwandelten sich die Krystalle schnell in Tröpfchen, welche sich mehr und mehr in der Flüssigkeit vertheilten und schliesslich mit derselben eine gleichmässige, stark saure Emulsion bildeten; diese wurde schon bei gelindem Erwärmen mit einer genügenden Menge Wassers zu einer klaren, etwas dicklichen Flüssigkeit. Bei fortgesetztem und stärkerem Erwärmen trat, besonders schnell auf Zusatz einer Säure, eine Gerinnung ein, indem die Lösung zuerst schleimig-zähe und trübe wurde und dann Flocken von Stearinsäure abschied, die sich allmählich geschmolzen an der Oberfläche der Flüssigkeit ansammelte. Die wässerige saure Flüssigkeit gab dann nur schwache Phosphorsäure-

reactionen, während, nach dem Eindampfen derselben, die Lösung des geglühten Rückstandes starke Phosphorsäurereactionen zeigte. Dies Verhalten beweist zur Genüge, dass wir in der beschriebenen Substanz eine zusammengesetzte Phosphorsäure haben, die sich mit Wasser zersetzt in Stearinsäure und Glycerinphosphorsäure; ihre übrigen Eigenschaften lassen sich in Folgendem kurz zusammenfassen:

Sie krystallisirt in Nadeln, schmilzt bei etwa 35° zu einem etwas hygroskopischen Syrup, ist leicht löslich in Wasser, mit dem sie sich zuerst emulgirt, weniger leicht in verdünnten Säuren, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Das stark alkalische Natronsalz ist unlöslich in Alkohol, löslich in Aether, sehr leicht in Wasser. Da sie in ihren Eigenschaften ziemlich in der Mitte steht zwischen Glycerinphosphorsäure und Distearylglycerinphosphorsäure, so ist mit einiger Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass sie eine Monostearylglycerinphosphorsäure darstellt, die sich aus geringen Mengen dem Distearin beigemischten Monostearins gebildet haben kann. Das quantitative Verhältniss der Zusetzungsprodukte konnte jedoch wegen Mangels an Material nicht festgestellt werden.

2) Das in Wasser unlösliche Natronsalz einer phosphor- und stearylhaltigen Säure wurde auf folgende Weise erhalten: Distearin wurde in absolutem Alkohol gelöst, anhaltend mit alkoholischer Aethyloxydphosphorsäure erwärmt, indem der Alkohol allmählich mehr und mehr abdestillirt und der schliesslich hinterbleibende, aus zwei Schichten bestehende Rückstand noch eine Zeit lang auf etwa 120° erhitzt wurde. Der Rückstand wurde sodann wieder in warmem absolutem Alkohol gelöst und die Lösung mit feingestossener Soda digerirt, bis die Reaction derselben alkalisch geworden war. Die vom festen Rückstand abfiltrirte Lösung wurde eingedampft, und die hinterbleibende Masse mit Aethyläther ausgezogen, wobei Distearin, Stearinsäureäther u. s. w. in Lösung gingen, eine natron- und phosphorhaltige Stearylverbindung in halb durchscheinenden Stückchen zurückblieb. Letztere, in warmem Alkohol gelöst und

mit Aether wieder ausgefällt, filtrirt, gewaschen und getrocknet, wurde der Analyse unterworfen.

0,0660 Grm. lieferten 0,0499 Grm. Stearinsäure = 75,61 %; und 0,0075 Grm. $Mg_2P_2O_7$ = 0,0021 Grm. P = 3,2 %.

Ein distearylglycerinphosphorsaures Natron müsste liefern 76,07 % Stearinsäure und 4,15 % P.

Aus den Zahlen dieser einen Analyse lassen sich, besonders wegen der geringen angewandten Substanzmenge keine sicheren Schlüsse auf die Constitution der Verbindung ziehen. Dennoch möge hier wenigstens ihr eigenthümliches physikalisches Verhalten beschrieben werden:

Das Salz stellt ein äusserst leichtes trocknes Krystallpulver dar, ist fast unlöslich in Wasser und Aether, schwer löslich in absolutem, leicht löslich in wässerigem Alkohol, aus dem es in schönen Blättchen krystallisirt. Es wird sowohl durch Wasser, wie durch Aether aus alkoholischer Lösung gefällt, durch letzteren bei allmählichem Zusatz in mikroskopischen Blättchen. Durch Erhitzen mit concentrirten Säuren wird es leicht zersetzt durch alkoholische, Alkalien leicht verseift. Gegen wässerige Natronlauge zeigt es ein eigenthümliches Verhalten: Beim Erhitzen mit diesem Reagens erfährt es keine chemische, wohl aber eine physikalische Veränderung; die Krystallblättchen verwandeln sich unter beträchtlicher Vergrösserung der Fläche in gitterartige Aggregate von in drei Richtungen sich sehr regelmässig durchkreuzenden Nadeln, in Geflechte, die in ihrer gesammten Begrenzung noch deutlich die Form der rhombischen Blättchen erkennen lassen. Bei längerem Erhitzen zerfallen dann diese Gitter in Flocken von verfilzten Fasern. Bei dieser molekularen Veränderung ist auch das specifische Gewicht der Verbindung geringer geworden, die Flocken schwimmen jetzt auf der Flüssigkeit, während die Blättchen vor der Einwirkung schwerer waren als die Natronlauge. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol erscheint die Verbindung wieder mit den ursprünglichen Eigenschaften. —

Bei mehrtägigem Erhitzen von Stearinsäure auf 230°—250° mit Glycerin, das schon wiederholt höheren Tempera-

turen ausgesetzt worden war und in Folge dessen viel Diglycerin enthielt, bildete sich ein

Monostearyldiglycerin, $C_3H_5\begin{cases}O.CO.C_{17}H_{35}\\OH\\O\end{cases}C_3H_5\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$,

und zwar ging die ganze angewandte Stearinsäuremenge in diese Verbindung über. 70 Grm. Stearinsäure lieferten 107,5 Grm. des Produktes, fast genau die Menge, welche sie nach der Berechnung (106,5 Grm.) hätte liefern müssen. Das geringe Mehrgewicht wurde durch mechanisch eingeschlossenes Glycerin bedingt. Ein Theil des gebräunten Produktes wurde aus warmem Alkohol, in dem es ausserordentlich leicht sich löste, umkrystallisirt. Die sich bei der Abkühlung ausscheidende gelblich-weisse, krümelig-flockige, aus mikroskopischen verbogenen rundlichen Blättchen bestehende fettartige Masse wurde filtrirt, mit kaltem Alkohol ausgewaschen und getrocknet. Die Analyse gab folgende Zahlen:

I. 1,2431 Grm. lieferten 0,8200 Grm. Stearinsäure = 65,96 %.
II. 1,0893 Grm. lieferten 0,7176 Grm. Stearinsäure = 65,88 %.

	Gefunden.		Berechnet.
	I.	II.	
Stearinsäure	65,96	65,88	65,71.

Das Monostearyldiglycerin ist, nach dem Umkrystallisiren aus Alhohol, auch in Aether leicht löslich. Es schmilzt bei circa 30° und erstarrt zu einem bei gewöhnlicher Temperatur weichen Wachs. Beim Befeuchten mit Wasser lockert sich die erstarrte Masse oberflächlich auf und bildet eine milchig getrübte Schicht, die mikroskopische Körnchen suspendirt enthält. Durch wässerige Natronlauge wird die Verbindung schwierig, durch alkoholische sehr leicht verseift. —

Durch Einwirkung von Glyceryltribromid $C_3H_5Br_3$ auf neutrales phosphorsaures Silber bildete sich neben AgBr und gasigen Produkten auch eine syrupöse Substanz, die, an sich nur schwach sauer reagirend, beim Erhitzen mit

Wasser stark saure Reaction annahm und in Glycerinphosphorsäure überging.

Sie ist wohl als

neutraler Phosphorsäure-Glycerinäther

anzusehen, der sich nach Gleichung

$$PO\begin{Bmatrix} OAg & Br \\ OAg & + Br \\ OAg & Br \end{Bmatrix} C_3H_5 = PO\begin{Bmatrix} O \\ O \\ O \end{Bmatrix} C_3H_5 + 3AgBr$$

gebildet haben kann und unter Aufnahme von zwei Molekülen Wasser in Glycerinphosphorsäure übergeht:

$$PO\begin{Bmatrix} O \\ O \\ O \end{Bmatrix} C_3H_5 + 2H_2O = \begin{matrix} C_3H_5\begin{Bmatrix} OH \\ OH \\ O \end{Bmatrix} \\ PO\begin{Bmatrix} OH \\ OH \end{Bmatrix} \end{matrix}.$$

Aehnlich wie dieser neutrale Aether mit Wasser Glycerinphosphorsäure bildet, kann er mit Alkohol entweder Glycerinphosphorsäureäthyläther liefern:

$$PO\begin{Bmatrix} O \\ O \\ O \end{Bmatrix} C_3H_5 + 2C_2H_5.OH = \begin{matrix} C_3H_5\begin{Bmatrix} OH \\ OH \\ O \end{Bmatrix} \\ PO\begin{Bmatrix} O.C_2H_5 \\ O.C_2H_5 \end{Bmatrix} \end{matrix}$$

oder Diäthylglycerinphosphorsäure:

$$PO\begin{Bmatrix} O \\ O \\ O \end{Bmatrix} C_3H_5 + 2C_2H_5.OH = \begin{matrix} C_3H_5\begin{Bmatrix} O.C_2H_5 \\ O.C_2H_5 \\ O \end{Bmatrix} \\ PO\begin{Bmatrix} OH \\ OH \end{Bmatrix} \end{matrix}.$$

In der That fand beim Erhitzen von Glyceryltribromid und phosphorsaurem Silber mit absolutem Alkohol auf 200° eine Reaction im Sinne der zweiten Gleichung statt, und zwar bildeten sich wahrscheinlich zwei isomere Diäthylglycerinphosphorsäuren, deren Constitution wohl durch die Formeln

$$\begin{matrix} CH_2.O.C_2H_5 \\ | \\ CH.O.C_2H_5 \\ | \\ CH_2.O.PO\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} CH_2.O.C_2H_5 \\ | \\ CH.O.PO\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \\ | \\ CH_2.O.C_2H_5 \end{matrix}$$

ausgedrückt werden kann. Sie wurden in Gestalt ihrer, vermuthlich nicht reinen oder nicht wasserfreien Barytsalze erhalten.

Nach dem Erhitzen der obenerwähnten Substanzen wurde das Produkt jener Reaction mit etwas Alkohol versetzt, die alkoholische Flüssigkeit vom AgBr abfiltrirt, der Alkohol wurde abdestillirt und der syrupöse stark saure Rückstand mit Wasser übergossen, wobei sich Alles, bis auf Tröpfchen von unverändertem Glyceryltribromid, löste. Die saure Lösung wurde nun mit einem Ueberschuss von $BaCO_3$ verrührt, wobei eine lebhafte CO_2-Entwickelung stattfand. Durch einmaliges Aufkochen wurde der saure kohlensaure Baryt zerstört, die Lösung filtrirt, das Filtrat bei mässiger Temperatur eingeengt und mit viel Alkohol versetzt, der die Barytsalze in zähen Tropfen fällte. Der mit Alkohol gewaschene Niederschlag wurde in wenig Wasser gelöst, und die Lösung vorsichtig eingedampft. Zuerst schied sich ein körniger, weisser Niederschlag ab, der, unter dem Mikroskop betrachtet, aus kleinen runden scheibenförmigen oder polygonen Körperchen bestand. Er wurde, nachdem die concentrirte Lösung abgegossen und das Zurückgebliebene mit kaltem Wasser verdünnt worden war, durch Filtriren und Auswaschen von der Mutterlauge getrennt, getrocknet und analysirt.

0,5703 Grm. hinterliessen 0,3218 Grm. Asche ($Ba_2P_2O_7$) = 56,43 %; diäthylglycerinphosphorsaurer Baryt müsste 61,74 %, glycerinphosphorsaurer 72,69 % $Ba_2P_2O_7$ liefern. Das analysirte Salz steht also dem ersteren in seiner Zusammensetzung viel näher, und ist vielleicht im Wesentlichen dieses Salz, verunreinigt durch eine barytarme, möglicherweise hygroskopische Verbindung, oder saures Salz enthaltend.

Eine bessere Uebereinstimmung mit der Berechnung zeigte die Analyse des in der Mutterlauge enthaltenen, amorphen Barytsalzes. Die Mutterlauge, in der sich noch geringe Mengen des schwerlöslichen Niederschlages bildeten, hinterliess beim völligen Eindunsten einen dicken zähen Syrup, der, ähnlich dem glycerinphosphorsauren Baryt, nach anhaltendem Trocknen im Exiccator glasartig spröde und rissig wurde. Diese leicht lösliche Verbindung war, aller Wahrscheinlichkeit nach, eine andere amorphe Modification des diäthylglycerinphosphorsauren Baryts.

Sie wurde bei 120° getrocknet, wobei sie etwas zusammensinterte und sich bräunte, und ebenfalls analysirt.

1,2795 Grm lieferten bei der Veraschung 0,7639 Grm. $Ba_2P_2O_7$ = 59,7 %; 61,74 % berechnet.

In den vorliegenden Blättern habe ich die wichtigsten Resultate meiner Untersuchungen mitgetheilt, und ich glaube, wenn auch nichts Vollständiges, so doch einiges Neue und Interessante geliefert zu haben.

Aeussere Umstände veranlassten mich, meine Arbeit in dieser unvollendeten Form abzubrechen; doch gedenke ich, das Ziel der Synthese des Lecithins nicht aus den Augen zu verlieren.

Für die Gewinnung der isomeren Distearylglycerinphosphorsäure, sowie der Palmitin- und Olein-Lecithinsäure ist nunmehr durch die vorliegenden Untersuchungen der richtige Weg angezeigt.

VITA.

Am 23. Juli 1857 zu Apolda als Sohn des Kaufmanns Carl Hundeshagen geboren, wurde ich in evangelischer Kirche auf die Namen Franz Emil Wilhelm Carl Hundeshagen getauft. Nach dem in der Wilh. und Louis Zimmermann's Realschule daselbst (Dir. Dr. G. Compter) genossenen Elementarunterricht und weiterer Vorbildung besuchte ich von Obersecunda an das Realgymnasium zu Eisenach (Dir. Hofrath Dr. Köpp), welches ich Ostern 1876 absolvirte. Mit dem Zeugniss der Reife versehen bezog ich die Universität und hörte in Zürich bis Ostern 1877 propaedeutisch-medicinische und naturwissenschaftliche Vorlesungen bei den Professoren H. Meyer, Hermann, Frey, Mousson, Kenngott, Merz und Cramer. Von Ostern 1877 bis Winter 1878/79 widmete ich mich zu Jena vorwiegend biologischen Studien und besuchte die Vorlesungen, bez. die Uebungen der Professoren Haeckel, Strassburger, Schaeffer, Reichardt, Eucken und Gaedechens worauf ich mich in Leipzig dem Studium der Chemie und Physik zuwandte. Hier hörte ich von 1878 bis 1883 bei den Professoren Kolbe, Wiedemann, Hankel, Drechsel, Carstanjen; Leuckart, Credner, Wundt und Zöllner und besuchte während der fünf Jahre das physiologisch-chemische Practicum von Prof. Drechsel.